

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01C 7/10		A1	(11) 国際公開番号 WO 94/09499
		(43) 国際公開日 1994年4月28日 (28.04.1994)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01456 (22) 国際出願日 1993年10月8日 (08. 10. 93) (30) 優先権データ 特願平 4/297748 1992年10月9日 (09. 10. 92) JP 特願平 4/308194 1992年10月22日 (22. 10. 92) JP 特願平 4/327303 1992年11月12日 (12. 11. 92) JP 特願平 4/335273 1992年11月20日 (20. 11. 92) JP 特願平 5/80041 1993年3月15日 (15. 03. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 淀川正忠 (YODOGAWA, Masatada) [JP/JP] 山崎利行 (YAMAZAKI, Toshiyuki) [JP/JP] 古川正仁 (FURUKAWA, Masahito) [JP/JP] 松岡 大 (MATSUOKA, Dai) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP) 内藤仁見 (NAITOU, Hitomi) [JP/JP] 〒332 埼玉県川口市南町1-8-19-202 Saitama, (JP)		(74) 代理人 弁理士 石井陽一, 外 (ISHII, Yoichi et al.) 〒113 東京都文京区湯島3丁目23番1号 天神弥栄興産ビル3F Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : RESISTANCE ELEMENT WITH NONLINEAR VOLTAGE DEPENDENCE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 電圧非直線性抵抗素子およびその製造方法			
<div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div>a ... pretreatment</div> <div>b.... firing</div> </div>			
(57) Abstract <p>A ceramic resistor with a nonlinear voltage dependency comprising a ZnO-based sinter containing at least one rare earth element oxide, cobalt oxide, chromium oxide, at least one Group IIb element oxide, at least one Group Ia element oxide, 0.01-2 at.% (in terms of Ca) of calcium oxide and 0.001-0.5 at.% (in terms of Si) of silicon oxide and having the atomic ratio of calcium to silicon ranging from 0.2 to 20, preferably from 2 to 6. Since this element has the above-specified atomic ratio (Ca/Si), it has an extremely long service life even under high-temperature and high-humidity conditions. Further it is reduced in the deterioration of asymmetry of the current-voltage relationship due to a difference in the direction of applying a direct current. When 0.05-10 at.% (in terms of Mg) of magnesium oxide is further added to the above composition, the above effects can be further enhanced and the grain growth is inhibited even when firing is conducted at a high temperature, with the result that the leakage current is reduced.</p>			

(57) 要約

本発明に従い、酸化亜鉛を主成分とし、これに副成分として、希土類元素のうち少なくとも1種の酸化物、酸化コバルト、酸化クロム、III b族元素酸化物のうち少なくとも1種、I a族元素酸化物のうち少なくとも1種、Caに換算して0.01~2原子%の酸化カルシウム、Siに換算して0.001~0.5原子%の酸化シリコン、カルシウムとシリコンの原子比(Ca/Si)を0.2~20の範囲としたZnO系の焼結体の電圧非直線性抵抗体磁器が提供される。この素子は、カルシウムとシリコンの添加原子比(Ca/Si)を0.2~20、好ましくは2~6に設定するようにしたので、高温、高湿度中での負荷寿命がきわめて高い。そして、直流電流の印加方向の違いによるI-V特性の非対称性の劣化が少ない。また、上記の組成に、さらにMgに換算して0.05~10原子%の酸化マグネシウムを添加すると、上記の効果がより一層高いものとなり、しかも、高温で焼成したときも粒成長が抑制され、リーク電流が減少する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	CS	チェコスロヴァキア	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BE	ベルギー	DE	ドイツ	LJ	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BF	ブルキナファソ	DK	デンマーク	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BG	ブルガリア	ES	スペイン	LU	ルクセンブルグ	SD	スーダン
BJ	ベナン	FI	フィンランド	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BR	ブラジル	FR	フランス	MC	モナコ	SI	スロベニア
CA	カナダ	GA	ガボン	MG	マダガスカル	SK	スロヴァキア共和国
CF	中央アフリカ共和国	GB	イギリス	ML	マリ	SN	セネガル
CG	コンゴ	GN	ギニア	MN	モンゴル	TD	チャド
CH	スイス	GR	ギリシャ	MR	モリタニア	TG	トゴ
CI	コートジボワール	HU	ハンガリー	MW	モザンビーク	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	IE	アイルランド	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
		JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
		KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド		

明 細 書

発 明 の 名 称

電圧非直線性抵抗素子およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、電圧非直線性抵抗素子に関する。

背 景 技 術

近年サイリスタ、トランジスタ、集積回路などの半導体素子および半導体回路とその応用の急速な発展にともない計測、制御、通信機器および電力機器における半導体素子、半導体回路の使用が普及し、これら機器の小型化、高性能化が急速に進展している。しかし、他方ではこのような進歩にともない、これらの機器やその部品の耐電圧、耐サージ、耐ノイズ性能は十分なものとはいえなかった。このためこれらの機器や部品を異常なサージやノイズから保護すること、あるいは回路電圧を安定化することがきわめて重要な課題になってきている。これらの課題の解決のために電圧非直線性がきわめて大きく、放電耐量の大きい、寿命特性の優れた、しかも安価な電圧非直線性抵抗体材料の開発が要請されてきている。

これらの目的のため、シリコンカーバイド（SiC）、セレ

ン (S e)、シリコン (S i)、Z n O等を主成分としたバリスタが利用されている。なかでもZ n Oを主成分としたバリスタは、一般に制限電圧が低く、電圧非直線指数が大きいなどの特徴を有している。そのため半導体素子のような過電流耐量の小さなもので構成される機器の過電圧に対する保護に適しているので、S i Cバリスタなどに代って広く利用されるようになってきている。

ところで、通常、上記のようなZ n O系電圧非直線性抵抗素子は、Z n Oを主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、他の材料の電圧非直線性抵抗素子と同様、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成して製造されている。従来、焼成の全工程は、同一酸素分圧の雰囲気（通常は大気）中で行なわれていたが、100を超えるような非直線指数 α をもつバリスタは得られておらず、通常、 α は50程度であった。

そこで、特開昭59-106102号公報には、上記の焼成工程において、高温保持工程の後半時点から冷却工程に入った直後の時点までの間に、焼成雰囲気の酸素分圧を、 2×10^{-1} 気圧（空気の酸素分圧）未満の値から、 2×10^{-1} 気圧以上の値に切り換えて、 α の値の向上を図ったZ n O系バリスタの製造方法が提案されている。

発明の開示

しかしながら、上記の ZnO を主成分とする従来のバリスタは、高温、高湿度中での負荷寿命試験において劣化しやすく、そのためガラスコート等を施さなければならない。また、直流電圧印加による劣化の場合には、印加方向の違いで I - V 特性に非対称性が生ずるという問題がある。さらに、上記の ZnO を主成分とする従来のバリスタでは、特に、高温焼成等の条件で作製した場合、粒成長が進むと同時に、リーク電流が大きくなるという問題がある。

さらに、従来の製造技術にあっては、 α 以外のバリスタ特性と焼成雰囲気酸素分圧との関係についての研究は何ら行なわれていない。実際、上記特開昭 59 - 106102 号公報に開示された手法で、バリスタを製造すると、サージ寿命がバリスタ電圧の変化率で -4.0% 近辺かそれ以上となってしまうという問題がある。

また、約 2 mm を越える厚みのディスクバリスタでは、従来法のいずれで焼成したとしても、上記のサージ寿命の悪化という問題がある。これは、バリスタの厚みが大きいと、内部の結晶粒径が表面のそれに比べて小さくなってしまい、電流が印加されると、表面のみに大きな電流が流れ破壊してしまうからである。

そこで、本発明の第一の目的は、高温、高湿度中での負荷寿

命が向上し、直流電流の印加方向の違いによる $I - V$ 特性の非対称性の劣化を防止することのできる電圧非直線性抵抗素子を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、高温、高湿度中での負荷寿命が向上し、直流電流の印加方向の違いによる $I - V$ 特性の非対称性の劣化を防止するとともに、リーク電流を減少させることのできる電圧非直線性抵抗素子のための磁器組成物を提供することにある。

さらに、本発明の第三の目的は、サージ寿命特性を向上させることのできる電圧非直線性抵抗素子の製造方法を提供することにある。

このような目的は、下記 (1) ~ (26) の本発明により達成される。

(1) 酸化亜鉛を主成分とし、

これに副成分として、希土類元素のうち少なくとも1種、酸化コバルト、酸化クロム、III b 族元素酸化物のうち少なくとも1種、I a 族元素酸化物のうち少なくとも1種、それぞれ金属または半金属元素の総量のうち、Caに換算して0.01 ~ 2 原子%の酸化カルシウムおよびSiに換算して0.001 ~ 0.5 原子%の酸化シリコンを含有する焼結体であって、

カルシウムとシリコンの原子比 (Ca / Si) が0.2 ~ 2.0 の範囲である電圧非直線性抵抗素子。

(2) 前記希土類が La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb および Lu である上記 (1) の電圧非直線性抵抗素子。

(3) 前記 III b 族元素が、B、Al、Ga および In である上記 (1) または (2) の電圧非直線性抵抗素子。

(4) 前記 I a 族元素が、K、Rb および Cs である上記 (1) ~ (3) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(5) 前記カルシウムとシリコンの原子比が、2 ~ 6 の範囲に設定されている上記 (1) ~ (4) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(6) 希土類元素のうち少なくとも 1 種が、金属または半金属元素の総量のうち 0.05 ~ 5 原子% 含有される上記 (1) ~ (5) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(7) コバルトが、金属または半金属元素の総量のうち 0.1 ~ 20 原子% 含有される上記 (1) ~ (6) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(8) クロムが、金属または半金属元素の総量のうち 0.01 ~ 1 原子% 含有される上記 (1) ~ (7) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(9) III b 族元素の少なくとも 1 種が総量で、金属または半金属元素の総量のうち 0.0005 ~ 0.5 原子% 含有される上記 (1) ~ (8) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(10) I a 族元素のうち少なくとも1種が総量で、金属または半金属元素の総量のうち0.001～1原子%含有される上記(1)～(9)のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(11) さらに、酸化マグネシウムが含有される上記(1)～(10)のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

(12) マグネシウムが、金属または半金属元素の総量のうち0.05～10原子%含有される上記(11)の電圧非直線性抵抗素子。

(13) ZnOを主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成して得られた上記(1)～(12)のいずれかの電圧非直線性抵抗素子であって、

焼成雰囲気中の酸素分圧を、前記加熱昇温工程の少なくとも一部において 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その後それより高い酸素分圧とした電圧非直線性抵抗素子。

(14) 前記加熱昇温工程のうち、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の間で、焼成雰囲気中の酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える上記(13)の電圧非直線性抵抗素子。

(15) 前記加熱昇温工程のうち、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間で、焼成雰囲気中の酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える上記(14)の電圧非直線性抵

抗素子。

(16) ZnO を主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成して得られた上記 (1) ~ (12) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子であって、

前記加熱昇温工程の途中に温度保持工程を設け、少なくともこの温度保持工程において焼成雰囲気中の酸素分圧を 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その後それより高い酸素分圧とした電圧非直線性抵抗素子。

(17) 前記温度保持工程を、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で設けた上記 (16) の電圧非直線性抵抗素子。

(18) ZnO を主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成して得られた上記 (1) ~ (12) のいずれかの電圧非直線性抵抗素子であって、

加熱昇温工程、焼成温度より低い処理温度に設定保持する温度保持工程および冷却工程を有するとともに、処理雰囲気中の酸素分圧が 1.5×10^{-1} 気圧未満に設定された前処理工程を前記焼成工程前に設け、前記焼成工程における焼成雰囲気中の酸素分圧をそれより高い酸素分圧とした電圧非直線性抵抗素子。

(19) 前記温度保持工程を、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で設けた上記 (18) の電圧非直線性抵抗素子。

(20) ZnO を主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成する際に、

焼成雰囲気中の酸素分圧を、前記加熱昇温工程の少なくとも一部において 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その後それより高い酸素分圧とする電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

(21) 前記加熱昇温工程のうち、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の間で、焼成雰囲気中の酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える上記(20)の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

(22) 前記加熱昇温工程のうち、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間で、焼成雰囲気中の酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える上記(21)の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

(23) ZnO を主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成する際に、

前記加熱昇温工程の途中に温度保持工程を設け、少なくともこの温度保持工程において焼成雰囲気中の酸素分圧を 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その他をそれより高い酸素分圧とする電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

(24) 前記温度保持工程を、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範

図で設けた上記(23)の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

(25) ZnO を主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成する際に、

加熱昇温工程、焼成温度より低い処理温度に設定保持する温度保持工程および冷却工程を有するとともに、処理雰囲気中の酸素分圧が 1.5×10^{-1} 気圧未満に設定された前処理工程を前記焼成工程前に設け、前記該焼成工程における焼成雰囲気中の酸素分圧をそれより高い酸素分圧とする電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

(26) 前記温度保持工程を、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で設けた上記(25)の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

発明の作用および効果

本発明の電圧非直線性抵抗素子においては、カルシウムとシリコンの添加原子比(Ca/Si)を $0.2 \sim 20$ 、好ましくは $2 \sim 6$ に設定するようにしたので、高温、高湿度中での負荷寿命が向上し、直流電流の印加方向の違いによる $I-V$ 特性の非対称性の劣化が極力防止されるようになる。

さらに、上記電圧非直線性抵抗素子においては、 Mg を金属元素のみの百分率換算で $0.05 \sim 10.0$ 原子%添加することにより、たとえ、高温で焼成が行なわれたとしても粒成長が

抑制され、しかも、リーク電流が減少される。

本発明の製造方法による電圧非直線性抵抗素子においては、本焼成の前段階で行なった酸素分圧 1.5×10^{-1} 気圧未満での焼成により、素体の内外で均一な ZnO 粒子が生成され、ZnO 粒子の半導体化が促進されるとともに、その後の酸素分圧 1.5×10^{-1} 気圧以上の本焼成により、ZnO 粒子の粒界部分の酸化および均一な粒成長が進み、バラツキの無いバリスタ特性が得られる。また、上記の ZnO 粒子の十分な半導体化により、高サージ寿命特性が得られる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の焼成温度パターンの一例を示すタイムチャート図であり、第2図は、本発明の焼成温度パターンの他の例を示すタイムチャート図であり、第3図は、本発明の焼成温度パターンの更に他の例を示すタイムチャート図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電圧非直線性抵抗素子は、酸化亜鉛を主成分とする。酸化亜鉛の含有量は Zn 換算で金属または半金属元素中の 80 原子%以上、好ましくは 85～99 原子%が好ましい。

これに副成分として、希土類元素のうち少なくとも1種の酸化物；酸化コバルト；酸化クロム；III b 族元素の少なくとも

1 種の酸化物 ; I a 族元素の少なくとも 1 種の酸化物 ; 酸化カルシウム ; および酸化シリコンを含有する。

これら副成分を構成する金属元素のうち、希土類は、Y、ランタノイドのいずれであってもよいが、特に La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb および Lu のうちの 1 種または 2 種以上が好ましい。2 種以上用いるときの混合比は任意である。そして、その含有量は、金属および半金属元素のみの原子百分率に換算して、希土類元素のうち少なくとも 1 種の総量が 0.05 ~ 5 原子%であることが好ましい。コバルトの含有量は 0.1 ~ 20 原子%であることが好ましい。クロムの含有量は 0.01 ~ 1 原子%であることが好ましい。III b 族元素としては、硼素、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムのうち少なくとも 1 種が好ましく、2 種以上用いるときの量比は任意であるが、その総量は 0.0005 ~ 0.5 原子%が好ましい。I a 族元素としては、カリウム、ルビジウム、セシウムのうち少なくとも 1 種が好ましく、2 種以上用いるときの量比は任意であるが、その総量は 0.001 ~ 1 原子%が好ましい。カルシウムの含有量は 0.01 ~ 2 原子%が好ましく、シリコンの含有量は 0.001 ~ 0.5 原子%が好ましい。

このような前提において、カルシウムとシリコンの原子比 (Ca/Si) は 0.2 ~ 20 の範囲、特に 2 ~ 6 の範囲に設

定されていなければならない。

このような量規制が好ましいのは以下の理由による。Zn量が減少すると高温高湿度中での負荷寿命試験において劣化しやすくなる。希土類元素は電圧非直線抵抗特性を向上させるが、多すぎると、サージ耐量を低下させる。Coは電圧非直線抵抗特性を向上させるが、多すぎると、制限電圧特性を低下させる。Crは電圧非直線抵抗特性を向上させるが、多すぎると、エネルギー耐量を低下させる。III b族元素は制限電圧特性、エネルギー耐量を向上させるが、多すぎると、電圧非直線抵抗特性を低下させる。I a族元素はリーク（漏洩）電流特性を向上させるが、多すぎると、エネルギー耐量を低下させる。Caは電圧非直線抵抗特性を向上させるが、多すぎると、エネルギー耐量を低下させる。Siはリーク（漏洩）電流特性を向上させるが、多すぎると、焼結を阻害する。Ca/Si比が0.2未満となったり、20超となると特に初期のI-V特性の非対称性が悪化し、かつその劣化が増大し、非直線性が低下する。また、Ca/Si比が0.2未満のときには負荷寿命も悪化する。

さらに、副成分中には酸化マグネシウムが含有されることが好ましい。Mgの含有量は0.05～10原子%が好ましい。Mgの添加により、I-V特性の非対称性の劣化が防止され、リーク電流が減少する。

このような組成を有するバリスタ素子は焼結体であって、
1 ~ 100 μm 程度のグレインを有する。グレインは、主成分
ZnOとともに、コバルト、アルミニウム等の副成分が含有さ
れ、さらに粒界にはその他の副成分が存在する。

そして、このような焼結体は常法に従い電極付け等を施され
電圧非直線性抵抗素子とされる。この際、ガラス等によるコー
トは通常必要としない。また、その用途としては、家庭用電気
製品用、産業用機器用等の全ての電圧非直線性抵抗素子に用い
ることができ、特に高電圧用等産業機器用等で形状の大きな素
子に用いることが望ましい。

次に、このような素子の製造方法について説明する。この
際、焼成は常法に従い行ってもよいが以下に述べるような例え
ば、第1図ないし第3図に示したタイムチャートで示される、
前処理工程および本焼成工程を行うことが好ましい。

前処理工程においては、雰囲気酸素分圧を大気酸素分圧
である 1.5×10^{-1} 気圧未満とする（以下、本明細書におい
ては、前処理工程におけるこの酸素分圧を第1酸素分圧と称す
ることがある）。特に、この酸素分圧は、 1×10^{-1} 気圧以
下、特に 5×10^{-2} 気圧以下が望ましい。なお、酸素分圧は通
常 10^{-5} 気圧程度以上とする。その理由は、素体内部および表
面における均一な粒成長のためには、上記範囲の酸素分圧下で
熱処理することが必要であるからである。このような酸素分圧

を得るためには、減圧したり、窒素、アルゴン等のガスを用いて行ってもよい。なお、第1および第2の酸素分圧の管理は、少なくとも例えば400℃以上の温度にて行えばよい。

上記本焼成工程においては、上記酸素分圧を 1.5×10^{-1} 気圧以上、特に 2×10^{-1} 気圧以上、通常10気圧程度以下とする（本明細書においては、以下、この酸素分圧を第2酸素分圧と称することがある）。その理由は、第1酸素分圧下で熱処理されて還元された素体を再酸化するのに空气中雰囲気程度以上の酸素分圧を必要とするからである。この際、大気圧程度の圧力とすればよい。

第1図に示される例においては、加熱昇温工程、温度保持工程、および冷却工程からなる一連の工程をおこなっている。温度保持工程における温度は、材料によっても異なるが、通常1150～1450℃、特に1250～1450℃の範囲に設定される。昇温速度は、毎時5～1000℃程度、特に200℃程度に設定する。また、冷却速度は毎時5～1000℃程度とする。この例においては、加熱昇温工程の少なくとも一部を上記第1酸素分圧とし、その他を上記第2酸素分圧に切替える。より具体的には、最長、室温～400℃の温度から、温度保持工程の開始後、保持時間の1/3、特に1/10までの時間を第1酸素分圧とする。この際、酸素分圧の切替は、600～1300℃、特に800～1200℃の温度とする。

第2図に示される例においては、加熱昇温工程、前処理温度保持工程、加熱昇温工程、温度保持工程、および冷却工程からなる一連の工程を行っている。前処理温度保持工程における保持温度は、600～1250℃の範囲、特に600～1200℃、さらには900～1200℃の範囲とすることが望ましい。これは、上記温度範囲内で成形体の収縮、焼結が急激に進むからである。温度保持工程における温度、および昇降温速度は上記第1図の場合と同じである。この例においては、2回の加熱昇温工程および前処理温度保持工程のうち少なくとも前処理温度保持工程までを上記第1酸素分圧とし、その他を上記第2酸素分圧とする。より具体的には、最短、前処理温度保持工程中、最長室温～400℃の温度から、温度保持工程の開始後、保持時間の1/3、特に1/10の時間までの温度を第1酸素分圧とする。切替温度は第1図の場合と同じである。

第3図に示される例においては、加熱昇温工程、温度保持工程、および冷却工程からなる一連の工程からなる前処理工程と、同様に加熱昇温工程、温度保持工程、および冷却工程からなる一連の工程からなる本焼成工程とを行っている。本焼成工程における温度保持工程の保持温度、および前処理工程と本焼成工程における昇降温速度等は、第1図の場合と同じである。また、前処理工程における温度保持工程の保持温度は、第2図の前処理温度保持工程の温度と同じであってよい。理由は、第

2 図の場合と同様である。

上記全ての例で、本焼成工程における温度保持工程の保持時間は、30分以上とすることが望ましい。また、第2図および第3図の例において、前処理温度保持工程および前処理工程の温度保持工程の保持時間は、6時間以下とすることが望ましい。この程度の時間があれば、ZnOの粒子の素体内外における均一な成長および十分な半導体化を達成することができるからである。

なお、原料としては、ZnO等の酸化物や、焼成により酸化物となる化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩等を用いればよい。原料ZnOの粒径は0.1～5 μ m程度とし、原料副成分源の粒径は0.1～3 μ m程度とするか、あるいは溶液添加してもよい。混合および成形は常法に従う。

また、上記の製造方法は、Znを金属または半金属元素中の80原子%以上、好ましくは85～99原子%含有するZnO系電圧非直線性抵抗素子の製造において好適である。この際、副成分としては、希土類元素、コバルト、クロム、III b族元素、I a族元素、カルシウム、シリコンが可能である。

実施例

以下、実施例により、本発明について具体的に説明する。

実施例 1

ZnO 粉末に、 Pr_6O_{11} 、 Co_3O_4 、 CaCO_3 、 SiO_2 およびその他の添加物を、表 1 に示した所定の原子% (金属元素または反金属元素の百分率換算) に相当する量で添加し、混合した後、バインダを用いて造粒した。試料 1 ~ 7 は、一定量のカルシウム (Ca) に対し、シリコン (Si) の量を変化させたものであり、逆に、試料 8 ~ 14 は、一定量の Si に対し、Ca の量を変化させたものである。さらに、 Ca/Si を 5 と一定にし、Ca と Si の量を種々変化させたものを試料 15 ~ 18 とした。

表 1

試料 No.	添加成分 (原子%)								Ca/Si 比	V _{ima} (V)	α	ΔV_{ima} 順方向(%)	ΔV_{ima} 逆方向(%)
	Zn	Pr	Co	Al	K	Cr	Ca	Si					
1	96.945	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.8	0.125	113	32	-18.8	-23.1
2	97.245	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.5	0.2	109	36	-0.7	-0.9
3	97.695	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	2	103	41	-0.4	-0.6
4	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	61	-0.2	-0.2
5	97.735	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.01	10	100	37	-1.3	-1.7
6	97.74	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.005	20	97	41	-3.0	-3.2
7	97.744	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.0008	125	95	23	-24.4	-40.9
8	97.787	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.008	0.05	0.16	91	23	-14.4	-21.5
9	97.745	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.05	0.05	1	99	31	-1.0	-1.3
10	97.695	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	2	103	41	-0.6	-0.8
11	97.595	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.2	0.05	4	104	58	-0.5	-0.3
12	96.995	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.8	0.05	16	105	43	-2.3	-3.1
13	96.795	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	1	0.05	20	107	40	-3.9	-4.0
14	94.795	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	3	0.05	60	110	31	-12.9	-28.8
15	97.841	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.003	0.0006	5	89	16	-14.6	-18
16	97.809	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.03	0.006	5	97	39	-0.4	-0.5
17	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	61	-0.2	0.2
18	94.245	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	3	0.6	5	115	38	-23.4	-31.7

これを、直径 17 mm のディスク状に加圧成形し、1200～1400℃で数時間焼成し、焼結体を得た。その両面に電極を焼き付けて素子すなわち電圧非直線性抵抗素子である試料 1～18 を作り、電気的特性を測定した。

電気的特性として 1 mA～10 mA での非直線指数 α 、また高温高湿度中での負荷寿命特性として、温度 85℃、湿度 85% の雰囲気中で、バリスタ電圧の 90% に相当する電圧を 100 時間印加した後、1 mA 電流を流したときの電極間電圧 (V_{1mA}) の変化率を測定した。

また、この時、電圧印加時の正負極と同じ方向を順方向、反対の方向を逆方向とし、両方向の変化率を測定することによって劣化の対称性を見た。

以上の結果を上記表 1 に示した。なお、非直線指数 α は次式によって示される。

$$\alpha = 10 \log (10 / 1) / 10 \log (V_{10mA} / V_{1mA})$$

ここで、 V_{10mA} 、 V_{1mA} は、それぞれ 10 mA、1 mA におけるバリスタ電圧を示す。

表 1 から分かるように、Ca/Si が 0.2～2.0 の試料 2～6 では、 V_{1mA} の変化率が、順方向印加の場合で、3 以下と小さく、また電流の順方向印加と逆方向印加での変化率の差がほとんどなく、対称性が良い。

しかし、試料 1 および 7 では、 V_{1mA} の変化率がそれぞれ

18.8、24.4と大きく、従って、寿命が短く、しかも、上記変化率の差も4.3、16.5と大きく、対称性が悪い。

また、Caの量を変化させた場合においても、Ca/Siの値が0.2～2.0の範囲を外れた試料8および14では、上記範囲内の試料9～13に対して、変化率およびその順逆方向の差も大きく、劣化が非対称性である。

さらに、Ca/Siの値を試料1ないし13の中から最良の5に設定しても、Caの添加量が0.01原子%未満や2原子%超の場合や、Siの添加量が0.001原子%未満や0.5原子%超の場合には、すなわち、Ca/Siの値が好ましい範囲において同じであっても、CaとSiの添加量が少なすぎたり、多すぎたりしたときには、初期特性や信頼性に悪影響を及ぼすことが分かる。

次に、Ca/Siを好ましい値である3.33に設定した状態で、ZnO粉末に、プラセオジウムPr以外の希土類ランタンLa、ネオジウムNd、サマリウムSm、ユーロピウムEu、ガドリニウムGd、テルビウムTb、ディスプロシウムDy、ホルミウムHo、エルビウムEr、ツリウムTm、イッテルビウムYb、ルテチウムLu、および他の添加物を表2に示すようにして添加し、上記と同様に試料20～31を作製し、この試料20～31についても上記と同じ条件で電気的

性を測定した。その結果も表 2 に示した。

表 2

試料 No.	希土類	添加成分 (原子%)						Ca/Si 比	V_{ImA} (V)	非直線 指數 α	ΔV_{ImA}	
		Co	Al	K	Cr	Ca	Si				順方向 (%)	逆方向 (%)
20	La	0.5	1.8	0.005	0.1	0.1	0.03	3.33	75	39	-1.8	-2
21	Nd	1	1.8	0.005	0.1	0.2	0.06	3.33	101	49	-0.5	-0.6
22	Sm	1	1.8	0.005	0.1	0.2	0.06	3.33	103	41	-0.9	-0.9
24	Eu	1	1.8	0.005	0.1	0.2	0.06	3.33	106	43	-0.8	-0.7
23	Gd	1	1.8	0.005	0.1	0.2	0.06	3.33	107	39	-1.2	-1.4
25	Tb	1	1.8	0.005	0.1	0.2	0.06	3.33	105	45	-1.5	-1.7
26	Dy	1	1.8	0.005	0.2	0.1	0.15	3.33	105	42	-0.9	-1.1
27	Ho	1	1.8	0.005	0.2	0.1	0.15	3.33	119	40	-0.8	-0.9
28	Er	1	1.8	0.005	0.2	0.1	0.15	3.33	122	38	-0.9	-1.2
29	Tm	1	1.8	0.005	0.2	0.1	0.15	3.33	126	39	-1.1	-1
30	Yb	1	1.8	0.005	0.2	0.1	0.15	3.33	131	41	-1.3	-1.4
31	Lu	1	1.8	0.005	0.2	0.1	0.15	3.33	148	37	-1.9	-2.1

表 2 から分かるように、希土類として P r 以外を添加した場合にも、P r を添加したときと同様、高温高湿負荷試験において良好な結果が得られた。また、上記以外の他の希土類についても、同様に試験を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

次に、C a / S i を好ましい値である 4 または 5 に設定した状態で、Z n O 粉末に、プラセオジウム P r、ランタン L a、ガドリニウム G d、ホルミウム H o、サマリウム S m の 2 種以上、および他の添加物を表 3 に示すようにして添加し、上記と同様に試料 3 2 ~ 3 7 を作製し、この試料 3 2 ~ 3 7 についても上記と同じ条件で電気的特性を測定した。その結果も表 3 に示した。

表 3

試料 No.	希土類	添加成分 (原子%)						Ca/Si 比	V _{IMA} (V)	非直線 指數 α	ΔV_{IMA}	
		Co	Al	K	Cr	Ca	Si				順方向(%)	逆方向(%)
32	Pr+La	0.2	1.3	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	98	-0.7	-1
33	Pr+Gd	0.2	1.3	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	109	-1.4	-1.1
34	Pr+Ho	0.2	1.3	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	112	-0.9	-1.2
35	Pr+La+Gd	0.3	1.3	0.005	0.05	0.1	0.2	0.05	4	110	-0.5	-0.5
36	Pr+La+Ho	0.3	1.3	0.005	0.05	0.1	0.2	0.05	4	115	-1.1	-1.4
37	La+Gd+Sm	0.3	1.3	0.005	0.05	0.1	0.2	0.05	4	107	-1.5	-1.8

表 3 から分かるように、希土類として 2 種以上を添加した場合にも、1 種のみを添加したときと同様、高温高湿負荷試験において良好な結果が得られた。また、上記以外の他の希土類の組み合わせについても、同様に試験を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

以上、本発明による電圧非直線性抵抗素子においては、 Ca/Si を上記のように設定したことから、高温高湿負荷等の電気的特性が向上した。

さらに、 Ca/Si 比を一定とし、各添加物やその添加量をかえた例を表 4 ～ 表 6 に示す。これらの結果から本発明の効果が明らかである。

実施例 2

ZnO 粉末に、 MgO 、 Pr_6O_{11} 、 Co_3O_4 、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 およびその他の添加物を、表 7 に示した所定の原子%（金属元素または半金属元素の百分率換算）に相当する量で添加し、混合した後、バインダを用いて造粒した。試料 91 ～ 97 は、一定量のカルシウム（ Ca ）に対し、シリコン（ Si ）の量を変化させたものであり、逆に、試料 98 ～ 104 は、一定量の Si に対し、 Ca の量を変化させたものである。さらに、 Ca/Si を 5 と一定にし、 Ca と Si の量を種々変化させたものを試料 105 ～ 109 とした。

表 4

試料 No.	添加成分 (原子%)										Ca/Si 比	V _{ima} (V)	α	ΔV_{ima}	
	Zn	Pr	Co	Al	K	Cr	Ca	Si	順方向 (%)	逆方向 (%)					
41	98.195	0.03	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	93	27	-21	-23		
42	98.175	0.05	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	110	41	-1	-1.2		
4	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	61	-0.2	-0.2		
43	96.225	2	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	56	-0.4	-0.4		
44	93.225	5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	104	50	-0.4	-0.4		
45	91.225	7	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	135	33	-23.7	-26		
46	99.175	0.5	0.05	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	87	25	-28	-32		
47	99.125	0.5	0.1	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	98	40	-1.6	-1.8		
48	99.025	0.5	0.2	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	100	47	-0.5	-0.5		
4	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	61	-0.2	-0.2		
49	84.225	0.5	15	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	103	52	-0.2	-0.2		
50	79.225	0.5	20	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	107	50	-0.9	-0.9		
51	74.225	0.5	25	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	113	31	-15	-17		
52	97.729	0.5	1.5	0.0002	0.05	0.1	0.1	0.02	5	121	29	-18	-20		
53	97.729	0.5	1.5	0.0005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	107	44	-0.8	-0.8		
54	97.729	0.5	1.5	0.001	0.05	0.1	0.1	0.02	5	105	53	-0.4	-0.4		
4	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	61	-0.2	-0.2		
55	97.72	0.5	1.5	0.01	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	57	-0.3	-0.3		
56	97.63	0.5	1.5	0.1	0.05	0.1	0.1	0.02	5	100	48	-0.5	-0.6		
57	97.53	0.5	1.5	0.2	0.05	0.1	0.1	0.02	5	100	48	-0.5	-0.6		
58	97.23	0.5	1.5	0.5	0.05	0.1	0.1	0.02	5	97	45	-0.7	-0.7		
59	96.73	0.5	1.5	1	0.05	0.1	0.1	0.02	5	85	25	-19	-21		
60	97.774	0.5	1.5	0.005	0.0005	0.1	0.1	0.02	5	78	33	-28	-33		
61	97.774	0.5	1.5	0.005	0.001	0.1	0.1	0.02	5	95	43	-1.1	-1.3		
62	97.77	0.5	1.5	0.005	0.005	0.1	0.1	0.02	5	97	47	-0.9	-1.1		
63	97.765	0.5	1.5	0.005	0.01	0.1	0.1	0.02	5	100	55	-0.3	-0.3		
4	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	61	-0.2	-0.2		
64	97.675	0.5	1.5	0.005	0.1	0.1	0.1	0.02	5	102	58	-0.3	-0.3		
65	96.775	0.5	1.5	0.005	1	0.1	0.1	0.02	5	107	50	-0.3	-0.3		
66	95.775	0.5	1.5	0.005	2	0.1	0.1	0.02	5	110	35	-23	-25		
67	97.82	0.5	1.5	0.005	0.05	0.005	0.1	0.02	5	95	27	-35	-38		
68	97.815	0.5	1.5	0.005	0.05	0.01	0.1	0.02	5	100	40	-1.4	-1.5		
4	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	102	61	-0.2	-0.2		
69	96.825	0.5	1.5	0.005	0.05	1	0.1	0.02	5	105	49	-0.5	-0.5		
70	95.825	0.5	1.5	0.005	0.05	2	0.1	0.02	5	112	35	-19	-22		

表 5

試料 No.	添加成分 (原子%)										Ca/Si 比	V_{1mA} (V)	α	ΔV_{1mA}	
	Zn	Pr	Co	Al	B	Ga	In	K	Cr	Ca	Si			順方向 (%)	逆方向 (%)
71	97.73	0.5	1.5	0	0.005	0	0	0.05	0.1	0.1	0.02	115	68	-0.2	-0.3
72	97.73	0.5	1.5	0	0	0.005	0	0.05	0.1	0.1	0.02	98	41	-0.2	-0.2
73	97.73	0.5	1.5	0	0	0	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	87	37	-0.3	-0.3
74	97.727	0.5	1.5	0.0025	0.0025	0	0	0.05	0.1	0.1	0.02	108	63	-0.2	-0.2
75	97.727	0.5	1.5	0.0025	0	0.0025	0	0.05	0.1	0.1	0.02	103	46	-0.3	-0.3
76	97.727	0.5	1.5	0.0025	0	0	0.0025	0.05	0.1	0.1	0.02	95	41	-0.2	-0.3
77	97.73	0.5	1.5	0	0.0025	0.0025	0	0.05	0.1	0.1	0.02	104	40	-0.2	-0.2
78	97.73	0.5	1.5	0	0.0025	0	0.0025	0.05	0.1	0.1	0.02	93	38	-0.3	-0.3
79	97.73	0.5	1.5	0	0	0.0025	0.0025	0.05	0.1	0.1	0.02	90	38	-0.2	-0.3
80	97.728	0.5	1.5	0.002	0.002	0.002	0	0.05	0.1	0.1	0.02	96	46	-0.2	-0.2
81	97.728	0.5	1.5	0.002	0	0.002	0.002	0.05	0.1	0.1	0.02	93	43	-0.3	-0.3
82	97.728	0.5	1.5	0.002	0.002	0	0.002	0.05	0.1	0.1	0.02	95	47	-0.2	-0.3
83	97.73	0.5	1.5	0	0.002	0.002	0.002	0.05	0.1	0.1	0.02	93	44	-0.2	-0.2
84	97.729	0.5	1.5	0.001	0.001	0.001	0.001	0.05	0.1	0.1	0.02	86	42	-0.2	-0.3

表 6

試料 No.	添加成分 (原子%)										Ca/Si 比	V_{1mA} (V)	α	ΔV_{1mA}	
	Zn	Pr	Co	Al	K	Rb	Cs	Cr	Ca	Si				順方向 (%)	逆方向 (%)
85	97.775	0.5	1.5	0.005	0	0.05	0	0.1	0.1	0.02	5	101	59	-0.3	-0.3
86	97.775	0.5	1.5	0.005	0	0	0.05	0.1	0.1	0.02	5	100	60	-0.2	-0.3
87	97.75	0.5	1.5	0.005	0.025	0.025	0	0.1	0.1	0.02	5	102	62	-0.2	-0.2
88	97.75	0.5	1.5	0.005	0.025	0	0.025	0.1	0.1	0.02	5	102	59	-0.3	-0.3
89	97.775	0.5	1.5	0.005	0	0.025	0.025	0.1	0.1	0.02	5	101	60	-0.2	-0.2
90	97.755	0.5	1.5	0.005	0.02	0.02	0.02	0.1	0.1	0.02	5	103	64	-0.2	-0.2

表 7

試料 No.	添加成分 (原子%)								Ca/Si 比	V_{ImA} (V)	α	リ-フ電流 125°C (μA)	ΔV_{ImA} 順方向 (%)	ΔV_{ImA} 逆方向 (%)
	Pr	Co	Al	K	Cr	Ca	Si	Mg						
91	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.8	5.0	0.125	211	38	35	-20.1	-23.4
92	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.5	5.0	0.2	205	42	33	-1.0	-1.2
93	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2	193	47	21	-0.5	-0.5
94	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5.0	5	190	58	26	-0.2	-0.3
95	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.01	5.0	10	186	43	25	-1.2	-1.3
96	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.005	5.0	20	181	47	42	-2.8	-3.1
97	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.0008	5.0	125	177	25	47	-25.6	-38.7
98	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.008	0.05	5.0	0.16	172	25	55	-12.2	-20.5
99	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.05	0.05	5.0	1	185	37	40	-1.3	-1.4
100	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2	193	47	21	-0.5	-0.9
101	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.2	0.05	5.0	4	197	62	16	-0.5	-0.4
102	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.8	0.05	5.0	16	199	50	16	-2.1	-2.8
103	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	1	0.05	5.0	20	202	46	20	-4.4	-4.1
104	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	3	0.05	5.0	60	207	35	25	-15.3	-20.6
105	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.003	0.0006	5.0	5	161	21	55	-16.9	-18.2
106	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.03	0.006	5.0	5	184	44	42	-0.5	-0.4
107	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5.0	5	190	58	26	-0.2	-0.3
108	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	1	0.2	5.0	5	204	46	19	-3.8	-4.3
109	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	3	0.6	5.0	5	216	42	19	-20.6	-26.7

これを、直径 12 mm、厚み 3.2 mm の円板状に加圧成形し、500～800℃で数時間脱バイндаした後、空气中で、従来の焼成温度より高い温度である 1200～1400℃で数時間焼成し、焼結体を得た。その両面に所定パターンで銀ペースト印刷し、これを焼き付けて電極とし、素子すなわち電圧非直線性抵抗素子である試料 91～109 を作り、電気的特性を測定した。

電気的特性として 1 mA～10 mA での非直線指数 α 、また高温高湿度中での負荷寿命特性として、温度 85℃、湿度 85% の雰囲気中で、バリスタ電圧の 90% に相当する電圧を 100 時間印加した後、1 mA 電流を流したときの電極間電圧 (V_{1mA}) の変化率を測定した。

また、この時、電圧印加時の正負極と同じ方向を順方向、反対の方向を逆方向とし、両方向の変化率を測定することによって劣化の対称性を見た。

更に、125℃中で、バリスタ電圧の 90% に相当する電圧を印加したときの各試料のリーク電流を測定した。

以上の結果を上記表 7 に示した。なお、非直線指数 α は次式によって示される。

$$\alpha = \log(10/1) / \log(V_{10mA}/V_{1mA})$$

ここで、 V_{10mA} 、 V_{1mA} は、それぞれ 10 mA、1 mA におけるバリスタ電圧を示す。

表 7 から分かるように、 Ca/Si が 0.2 ~ 2.0 の試料 92 ~ 96 では、 V_{IMA} の変化率が、順方向印加の場合で、最大 -2.8 と小さく、また電流の順方向印加と逆方向印加での変化率の差がほとんどなく、対称性が良い。

しかし、試料 91 および 97 では、 V_{IMA} の変化率がそれぞれ -20.1%、-25.6% と大きく、従って、寿命が短く、しかも、上記変化率の差も 3.3%、13.1% と大きく、対称性が悪い。

また、 Ca の量を変化させた場合においても、 Ca/Si の値が 0.2 ~ 2.0 の範囲を外れた試料 98 および 104 では、上記範囲内の試料 99 ~ 103 に対して、変化率およびその順逆方向の差も大きく、劣化が非対称性である。

さらに、 Ca/Si の値を試料 1 ないし 14 の中から最良の 5 に設定しても、 Ca の添加量が 0.01 原子%未満や 2 原子%超の場合や、 Si の添加量が 0.001 原子%未満や 0.5 原子%超の場合には、すなわち、 Ca/Si の値が好ましい範囲において同じであっても、 Ca と Si の添加量が少なすぎたり、多すぎたりしたときには、初期特性や信頼性に悪影響を及ぼすことが分かる。

次に、 Ca および Si の量を好ましい値である 0.1 原子%、0.05 原子%にそれぞれ設定するとともに、 Ca/Si を好ましい値である 2 に設定した状態で、 Mg の量を表 8 に示

したように変化させ、上記と同様にして、試料 110～119 を作製し、この試料についても、上記の電気的特性を測定した。その結果も表 8 に示す。なお、III b 族元素としては、B, Al, Ga, In の 1 : 1 : 1 : 1 混合物を、I a 族元素としては、K, Rb, Cs の 1 : 1 : 1 混合物をそれぞれ使用した。

表 8

試料 No.	添加成分 (原子%)							Ca/Si	V_{ima} (V)	α	リーク電流 125°C (μA)	ΔV_{ima}	
	Pr	Co	IIIb 族	Ia 族	Cr	Ca	Si					順方向 (%)	逆方向 (%)
110	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	0.02	2	147.5	42	-0.3	-0.3
111	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	0.05	2	149	44	-0.2	-0.3
112	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1	2	149	43	-0.3	-0.4
113	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	0.2	2	154	44	-0.3	-0.2
114	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	0.5	2	151	39	-0.3	-0.3
115	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	1.0	2	159	40	-0.2	-0.4
116	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	2.0	2	166	41	-0.5	-0.5
117	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2	193	47	-0.5	-0.4
118	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	10.0	2	262	34	-2.6	-3.2
119	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	15.0	2	302	32	-18.7	-19.0

IIIb 族 : B, Al, Ga, In の 1:1:1:1 混合物

Ia 族 : K, Rb, Cs の 1:1:1 混合物

この表 8 から分かるように、試料 1 1 0 および 1 1 9 のように、M g の量が好ましい範囲である 0 . 0 5 ~ 1 0 原子% の範囲から逸脱すると、リーク電流は急激に大きくなり望ましくない。試料 1 1 0 ~ 1 1 9 について、焼結体の粒径を測定したところ、試料 1 1 0 および 1 1 9 ではそれぞれ 1 1 . 6 μ m 、 8 . 5 μ m であり、また試料 1 1 1 ~ 1 1 8 では 9 . 0 ~ 1 1 . 7 μ m の範囲内であった。なお、表 7 中の上記試料 9 1 ~ 1 0 9 については、M g の添加量を好ましい値である 5 . 0 原子% に固定した。

次に、Z n O 粉末に、プラセオジウム P r 以外の希土類ランタン L a 、ネオジウム N d 、サマリウム S m 、ユーロピウム E u 、ガドリニウム G d 、テルビウム T b 、ディスプロシウム D y 、ホルミウム H o 、エルビウム E r 、ツリウム T m 、ジスプロシウム、イッテルビウム Y b 、ルテチウム L u 、および他の添加物を表 9 に示すようにして添加し、上記と同様に試料 1 2 0 ~ 1 3 2 を作製し、この試料 1 2 0 ~ 1 3 2 についても上記と同じ条件で電気的特性を測定した。その結果も表 9 に示した。

表 9

試料 No.	希土類	添加量	添加成分 (原子%)										V_{IMA} (V)	α	リソ電流 125°C (μA)	ΔV_{IMA} 順方向 (%)	ΔV_{IMA} 逆方向 (%)
			Co	Al	K	Cr	Ca	Si	Mg	Ca/Si							
120	Pr	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		193	47	21	-0.5	-0.4	
121	La	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		185	42	28	-1.0	-1.4	
122	Nd	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		222	51	24	-0.6	-0.6	
123	Sm	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		218	49	34	-1.2	-1.3	
124	Eu	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		205	57	22	-0.9	-1.0	
125	Gd	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		226	50	21	-1.5	-1.5	
126	Tb	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		209	45	33	-2.0	-2.3	
127	Dy	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		211	54	19	-1.1	-1.6	
128	Ho	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		214	47	27	-0.9	-0.8	
129	Er	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		213	46	32	-1.4	-1.9	
130	Tm	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		210	47	27	-1.3	-1.3	
131	Yb	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		211	48	20	-1.4	-1.7	
132	Lu	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.05	5.0	2		223	43	21	-2.3	-2.7	

表 10

試料 No.	添加成分 (原子%)										Ca/Si 比	V _{1mA} (V)	α	リ-電流 125°C (μ A)		ΔV_{1mA} 順方向(%)	ΔV_{1mA} 逆方向(%)
	Zn	Pr	Co	Al	K	Cr	Ca	Si	Mg								
133	98.195	0.03	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	171	29	61	-25	-28		
134	98.175	0.05	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	185	43	30	-1.2	-1.4		
135	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	190	58	26	-0.2	-0.3		
136	96.225	2	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	193	55	28	-0.6	-0.7		
137	93.225	5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	223	41	31	-0.6	-0.8		
138	91.225	7	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	255	34	55	-28	-33		
139	99.175	0.5	0.05	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	168	22	60	-18	-24		
140	99.125	0.5	0.1	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	183	37	42	-1.6	-1.8		
141	99.025	0.5	0.2	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	185	45	37	-1	-1.1		
142	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	190	58	26	-0.2	-0.3		
143	84.225	0.5	15	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	202	50	30	-0.3	-0.3		
144	79.225	0.5	20	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	215	36	44	-1.5	-1.7		
145	74.225	0.5	25	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	260	25	65	-23	-27		
146	97.729	0.5	1.5	0.0002	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	247	28	60	-27	-36		
147	97.729	0.5	1.5	0.0005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	218	46	30	-0.9	-1.1		
148	97.729	0.5	1.5	0.001	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	197	52	28	-0.6	-0.7		
149	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	190	58	26	-0.2	-0.3		
150	97.72	0.5	1.5	0.01	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	189	47	31	-0.3	-0.5		
151	97.63	0.5	1.5	0.1	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	185	44	37	-0.6	-0.7		
152	97.53	0.5	1.5	0.2	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	191	37	44	-0.9	-1.1		
153	97.23	0.5	1.5	0.5	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	193	35	44	-1.1	-1.4		
154	96.73	0.5	1.5	1	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	170	26	65	-17	-26		
155	97.774	0.5	1.5	0.005	0.0005	0.1	0.1	0.02	5	5	177	29	62	-15	-18		
156	97.774	0.5	1.5	0.005	0.001	0.1	0.1	0.02	5	5	183	41	40	-1.9	-2		
157	97.77	0.5	1.5	0.005	0.005	0.1	0.1	0.02	5	5	188	44	37	-0.5	-0.5		
158	97.765	0.5	1.5	0.005	0.01	0.1	0.1	0.02	5	5	187	51	29	-0.2	-0.2		
159	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	190	58	26	-0.2	-0.3		
160	96.775	0.5	1.5	0.005	1	0.1	0.1	0.02	5	5	195	40	33	-0.3	-0.3		
161	95.775	0.5	1.5	0.005	2	0.1	0.1	0.02	5	5	232	31	59	-0.3	-0.4		
162	97.82	0.5	1.5	0.005	0.05	0.005	0.1	0.02	5	5	181	25	55	-13	-18		
163	97.815	0.5	1.5	0.005	0.05	0.01	0.1	0.02	5	5	185	40	36	-1.4	-1.8		
164	97.725	0.5	1.5	0.005	0.05	0.1	0.1	0.02	5	5	190	58	26	-0.2	-0.3		
165	96.825	0.5	1.5	0.005	0.05	1	0.1	0.02	5	5	197	48	28	-0.7	-0.8		
166	95.825	0.5	1.5	0.005	0.05	2	0.1	0.02	5	5	244	25	67	-22	-29		

表 9 から分かるように、希土類として P r 以外を添加した場合にも、P r を添加したときと同様、高温高湿負荷試験において良好な結果が得られた。また、上記以外の他の希土類についても、同様に試験を行ったところ、上記と同様の結果が得られた。

さらに、表 1 0 には、C a / S i 比を一定とし、各添加物の添加量をかえた例を示す。

実施例 3

試料の組成は、試料 No. 4 で、これらの粉末を湿式混合、乾燥、造粒後、加圧成形により直径 1 2 mm、厚さ 1 . 6 mm の円形の成形物を作製した。

その後、これらの成形物を、上記第 1 図に示すパターンで焼成し、試料 2 0 1 ないし 2 1 4 を、上記第 2 図に示すパターンで焼成し、試料 2 1 5 および 2 1 9 を作製し、上記第 3 図に示すパターンで試料 2 2 0 および 2 2 4 をそれぞれ作製した。試料の焼成後の形状は、直径約 1 0 mm、厚み約 1 . 4 mm であった。なお、本焼成工程における温度保持工程の保持温度を 1 3 0 0 °C、保持時間を 4 時間、前処理工程における温度保持工程の保持温度を 1 2 0 0 °C、保持時間を 1 時間とした。また、昇降温速度は、すべてを 2 0 0 °C / h とした。酸素分圧は、表 1 1 に示すように、第 1 酸素分圧を 0 気圧 (N ₂ のみ) 雰囲気、 1×10^{-2} 気圧 (N ₂ - 1 % O ₂) 雰囲気、 $1 \times$

10^{-1} 気圧 ($N_2 - 10\% O_2$) 雰囲気とし、第2酸素分圧を 2×10^{-1} 気圧雰囲気 (大気)、 5×10^{-1} 気圧 ($N_2 - 50\% O_2$) 雰囲気、1気圧 (O_2 のみ) 雰囲気とし、その切り換えは、表 11 に示す時点で行なった。

なお、 MgO を含む試料 No. 94 をはじめとする本発明の種々の組成においても同等の効果が確認された。また、 ZnO を 98.3 mol%、 Pr_6O_{11} を 0.5 mol%、 CoO を 1.0 mol%、 Cr_2O_3 を 0.1 mol%、 CaO を 0.1 mol% でも同様の効果が確認された。

表 11

試料 No.	雰囲気切替	時期	切替前	切替後	サージ寿命	標準偏差
201	高温保持中間点	1300°C	0	0.2	-4	4.5
202	昇 温	1300°C	0	0.2	-1	0.8
203	昇 温	1200°C	0	0.2	-0.6	0.4
204	昇 温	1100°C	0	0.2	-0.6	0.5
205	昇 温	1000°C	0	0.2	-0.6	0.6
206	昇 温	800°C	0	0.2	-0.7	1.7
207	昇 温	600°C	0	0.2	-1	2.5
208	昇 温	400°C	0	0.2	-3.5	4.8
209	昇 温	1200°C	0.01	0.2	-0.7	0.6
210	昇 温	1200°C	0.1	0.2	-0.8	0.8
211	昇 温	1200°C	0.2	0.2	-12.5	14.3
212	昇 温	1200°C	0	0.1	-25	35.4
213	昇 温	1200°C	0	0.5	-0.6	0.4
214	昇 温	1200°C	0	1	-0.4	0.3
215	一段目	1300°C	0	0.2	-6.3	9.2
216	一段目	1200°C	0	0.2	-0.7	0.5
217	一段目	1000°C	0	0.2	-0.6	0.6
218	一段目	600°C	0	0.2	-1	2.7
219	一段目	400°C	0	0.2	-11.7	18
220	前処理	1300°C	0	0.2	-5.9	8.1
221	前処理	1200°C	0	0.2	-0.8	0.7
222	前処理	1000°C	0	0.2	-0.8	1.2
223	前処理	600°C	0	0.2	-1.1	2.8
224	前処理	400°C	0	0.2	-12.9	-17.6

以上の試料に、電極を施し、サージ寿命特性を測定した。この測定は、試料に、定格のサージ電流 2 5 0 0 A を 1 0 回印加した後のバリスタ電圧の変化率を測定することにより行なった。その結果を上記表 1 1 に示した。

この表 1 1 から分かるように、従来例を示す試料 2 0 1 では、上記変化率が - 4 . 0 % であったものが、本発明の実施例の試料では、最低でも - 3 . 5 % を示し、最良のものでは、- 0 . 4 % を示すものもあった。

以上から、本発明によれば、サージ寿命特性が向上することが分かる。

請求の範囲

1. 酸化亜鉛を主成分とし、

これに副成分として、希土類元素のうち少なくとも1種、酸化コバルト、酸化クロム、III b族元素酸化物のうち少なくとも1種、I a族元素酸化物のうち少なくとも1種、それぞれ金属または半金属元素の総量のうち、Caに換算して0.01～2原子%の酸化カルシウムおよびSiに換算して0.001～0.5原子%の酸化シリコンを含有する焼結体であって、

カルシウムとシリコンの原子比(Ca/Si)が0.2～20の範囲である電圧非直線性抵抗素子。

2. 前記希土類がLa, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuである請求の範囲1の電圧非直線性抵抗素子。

3. 前記III b族元素が、B、Al、GaおよびInである請求の範囲1または2の電圧非直線性抵抗素子。

4. 前記I a族元素が、K、RbおよびCsである請求の範囲1～3のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

5. 前記カルシウムとシリコンの原子比が、2～6の範囲に設定されている請求の範囲1～4のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

6. 希土類元素のうち少なくとも1種が、金属または半金属

元素の総量のうち 0.05～5 原子% 含有される請求の範囲 1～5 のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

7. コバルトが、金属または半金属元素の総量のうち 0.1～20 原子% 含有される請求の範囲 1～6 のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

8. クロムが、金属または半金属元素の総量のうち 0.01～1 原子% 含有される請求の範囲 1～7 のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

9. III b 族元素の少なくとも 1 種が総量で、金属または半金属元素の総量のうち 0.0005～0.5 原子% 含有される請求の範囲 1～8 のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

10. I a 族元素のうち少なくとも 1 種が総量で、金属または半金属元素の総量のうち 0.001～1 原子% 含有される請求の範囲 1～9 のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

11. さらに、酸化マグネシウムが含有される請求の範囲 1～10 のいずれかの電圧非直線性抵抗素子。

12. マグネシウムが、金属または半金属元素の総量のうち 0.05～10 原子% 含有される請求の範囲 11 の電圧非直線性抵抗素子。

13. ZnO を主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成して得られた請求の範囲 1～12 のい

ずれかの電圧非直線性抵抗素子であって、

焼成雰囲気中の酸素分圧を、前記加熱昇温工程の少なくとも一部において 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その後それより高い酸素分圧とした電圧非直線性抵抗素子。

14. 前記加熱昇温工程のうち、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の間で、焼成雰囲気中の酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える請求の範囲13の電圧非直線性抵抗素子。

15. 前記加熱昇温工程のうち、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間で、焼成雰囲気中の酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える請求の範囲14の電圧非直線性抵抗素子。

16. ZnO を主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成して得られた請求の範囲1～12のいずれかの電圧非直線性抵抗素子であって、

前記加熱昇温工程の途中に温度保持工程を設け、少なくともこの温度保持工程において焼成雰囲気中の酸素分圧を 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その後それより高い酸素分圧とした電圧非直線性抵抗素子。

17. 前記温度保持工程を、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で設けた請求の範囲16の電圧非直線性抵抗素子。

18. ZnOを主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成して得られた請求の範囲1～12のいずれかの電圧非直線性抵抗素子であって、

加熱昇温工程、焼成温度より低い処理温度に設定保持する温度保持工程および冷却工程を有するとともに、処理雰囲気酸素分圧が 1.5×10^{-1} 気圧未満に設定された前処理工程を前記焼成工程前に設け、前記焼成工程における焼成雰囲気酸素分圧をそれより高い酸素分圧とした電圧非直線性抵抗素子。

19. 前記温度保持工程を、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で設けた請求の範囲18の電圧非直線性抵抗素子。

20. ZnOを主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成する際に、

焼成雰囲気酸素分圧を、前記加熱昇温工程の少なくとも一部において 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その後それより高い酸素分圧とする電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

21. 前記加熱昇温工程のうち、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の間で、焼成雰囲気酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える請求の範囲20の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

22. 前記加熱昇温工程のうち、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間

で、焼成雰囲気酸素分圧を、 1.5×10^{-1} 気圧未満からそれより高い酸素分圧に切り換える請求の範囲21の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

23. ZnOを主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成する際に、

前記加熱昇温工程の途中に温度保持工程を設け、少なくともこの温度保持工程において焼成雰囲気酸素分圧を 1.5×10^{-1} 気圧未満とし、その他をそれより高い酸素分圧とする電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

24. 前記温度保持工程を、 $600^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で設けた請求の範囲23の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

25. ZnOを主成分とする電圧非直線性抵抗素子原料粉末の成形体を、加熱昇温工程、高温保持工程および冷却工程を備える焼成工程により焼成する際に、

加熱昇温工程、焼成温度より低い処理温度に設定保持する温度保持工程および冷却工程を有するとともに、処理雰囲気酸素分圧が 1.5×10^{-1} 気圧未満に設定された前処理工程を前記焼成工程前に設け、前記該焼成工程における焼成雰囲気酸素分圧をそれより高い酸素分圧とする電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

26. 前記温度保持工程を、600℃～1250℃の温度範囲で設けた請求の範囲25の電圧非直線性抵抗素子の製造方法。

1 / 1

FIG. 1

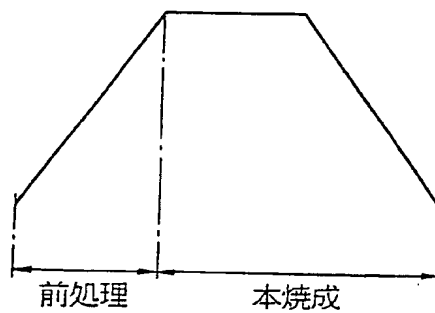


FIG. 2

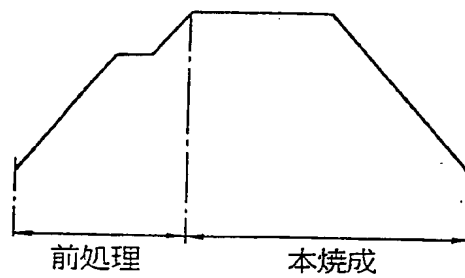
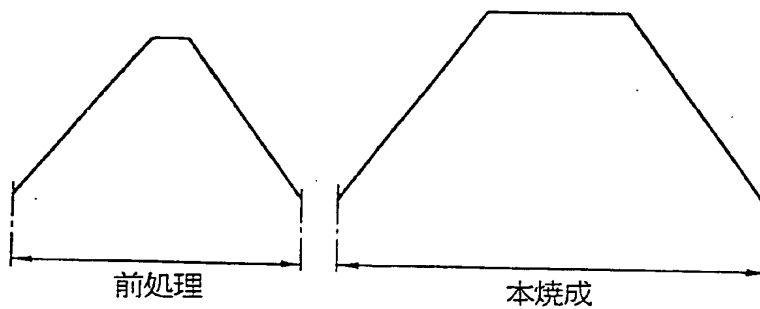


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP93/01456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl ⁵ H01C7/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl ⁵ H01C7/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 54-25494 (Tokyo Denki Kagaku Kogyo K.K.), February 26, 1979 (26. 02. 79), Claim (Family: none)	1-26
A	JP, A, 61-43404 (Sanken Denki K.K.), March 3, 1986 (03. 03. 86), Claim (Family: none)	1-26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
December 10, 1993 (10. 12. 93)		January 6, 1994 (06. 01. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ H01C7/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁵ H01C7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1993年
日本国公開実用新案公報 1971-1993年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 54-25494 (東京電気化学工業株式会社), 26. 2月. 1979 (26. 02. 79), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-26
A	JP, A, 61-43404 (サンケン電気株式会社), 3. 3月. 1986 (03. 03. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-26

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 12. 93

国際調査報告の発送日

06. 01. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平 塚 義 三 ㊞

5 E 7 3 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線

3521